土壌中で放射性 Cs はどのような物質に固定されているのか

小暮　敏博
Kogure Toshihiro

1. はじめに

東日本大震災によって引き起こされた福島第一原子力発電所の爆発事故は周辺の土地に高濃度の放射能汚染をもたらし，特に放射性 Cs の 1 つである ^{137}Cs は 30 年程度の半減期を持つために，この深刻な状況は長期にわたって続くことになる。より効率的な除染作業や放射性物質の拡散の可能性などを検討するため，放射性 Cs がどのように土壌中に存在しているかを明らかにすることは非常に重要と思われる。これまでの知見から，原発から飛散した放射性 Cs は汚染地域の土壌中に含まれる微細な粘土鉱物等に強く吸着していると予想されるが[1]，実際にどのような物質にどのように吸着されているのか，その詳細はいまだ明らかではない。これには 2 つの要因があると考えられる。1 つは汚染土壌中に含まれる放射性 Cs の平均濃度はせいぜい ppb のレベルであり，また最近の研究等により放射性 Cs は土壌中の一部の粒子に吸着・固定されていることが分かったが，それでもこれらの粒子中の放射性 Cs の濃度は 0.01～0.1 ppm 程度（後述）に過ぎず，放射光などの最先端の分析技術をもってしてもこのような低濃度の Cs を容易に捉えることができないためである。もう 1 つは，我々に身近な土壌というものが，実は様々な物質を含んだ非常に複雑な構造体となっていることであろう。筆者の専門の鉱物や無機物質に限っても，数 nm～数百 μm に至るいろいろな鉱物や物質が混ざり合い，更にその化学組成や構造も様々なバリエーションを持つことが予想される。例えば実験室内で各種の粘土鉱物等に Cs を吸着させ，その鉱物内の分布や吸脱着特性等がこれまでに調べられてきたが[2–5]，これらの実験における Cs の濃度は実際の福島県における放射性 Cs よりもときには 10^4～10^6 桁も大きく，また実際の土壌という多元系・複雑系の物質を単一な鉱物として大きく単純化していることを考えると，得られた実験結果が本当に福島県の放射能汚染土壌に対応するか疑問の余地が残る。

そのような状況の中でまず明らかにすべきことは，実際の福島県の土壌中で放射性 Cs がどのような物質に吸着・固定されているかであると筆者らは考えた。そのため，イメージングプレート（以下 IP と略記）を用いたオートラジオグラフィと電子顕微鏡による解析を組み合わせ，放射性 Cs を吸着している土壌粒子や粘土鉱物の特定とそこでの吸着・固定状態の解析を進めている。

2. IP オートラジオグラフィによる放射性微粒子の特定

これまでも IP オートラジオグラフィは土壌中あるいは植物に付着した放射性微粒子の存在を確認するために利用されてきたが，その微粒子の正体を明らかにするまでに至らなかった[6]。実際 IP を感光させた数～数十 μm の微粒子を，IP の読み取り画像を頼りに顕微鏡下で，広い面積の中から特定するのは容易なことではない。そこで筆者らは，土壌粒子を IP 上に直

接分散させ，直下の IP を感光させた放射性微粒子を光学顕微鏡で確実に特定するために IP に特殊な加工を施した。具体的には IP（Fuji Film FDL-UR-V）上にレーザーマーカー（波長 532 nm）を用いて 200 μm ピッチのレーザー痕の方眼を形成した。このレーザー痕は IP の表面保護ビニールの下の輝尽性蛍光体に達する孔となっている。適当な条件を用いれば，このレーザー加工によって輝尽性蛍光体がある程度感光することも分かった。この IP 上に土壌粒子を分散させ，適当な期間放射線によって感光させて読み取れば，レーザー痕の方眼と放射性土壌粒子の相対位置関係によって，光学顕微鏡下でその粒子を容易に特定することができる（**図 1**）。次にこれらの土壌粒子をマニピュレータにつけた真空ピンセットによって IP 上より適当な基板に移し替え，そこで再び IP オートラジオグラフィによって採取した粒子が間違いなく放射能を持つことを確認した後，エネルギー分散型 X 線検出器（EDS）を装着した走査電子顕微鏡（SEM）により，形態と化学組成を調べた。さらに，特徴的な粒子は集束イオンビーム（Focused ion beam：FIB）加工装置によって薄膜化し，透過電子顕微鏡（TEM）で詳細な観察を行った。

3. 土壌中の放射性微粒子の正体[7)]

今回分析した土壌サンプルは，福島県飯舘村の森林中の腐植土から採取したもので，ふるい振とう機によって 20～75 μm のサイズの粒子を選別した。これは粒子サイズが小さいと，真空ピンセットによる採取が難しくなり，また大きな粒子では IP の読み取り中（現在使っている IP の読み取り機では感光面を下にする必要がある）に粒子が落下したり，動いたりする可能性があるためである。Ge 検出器で測定したこの試料中の ^{137}Cs の放射能は約 1.4 kBq/g であった。そして前記の方法による放射性微粒子の特定と電子顕微鏡による解析の結果，微粒子は大きく 3 つのタイプに分類することができた（**図 2**）。1 つは非常に微細な粘土鉱物で形成された土壌団粒と呼べるもので，化学組成は Al，Si，O が主成分となっている。TEM で内部を観察すると空隙の多い構造となっており，微細な粘土鉱物等で構成されている。2 つ目は有機物を主成分とする粒子であり，土壌生物に由来すると思われるが，組成分析では C，O 以外に少量の Si，Al も検出され，微細な鉱物が取り込まれていると考えられる。最後のものはその外形が板状となっており，SEM 内での化学組成分析から風化の進んだ黒雲母と考えられた。合計 50 近い放射性微粒子を調べたが，各タイプの数に偏りはなく，放射能の強度（IP の感光度）についてもタイプ間で明瞭な特徴は見られなかった。

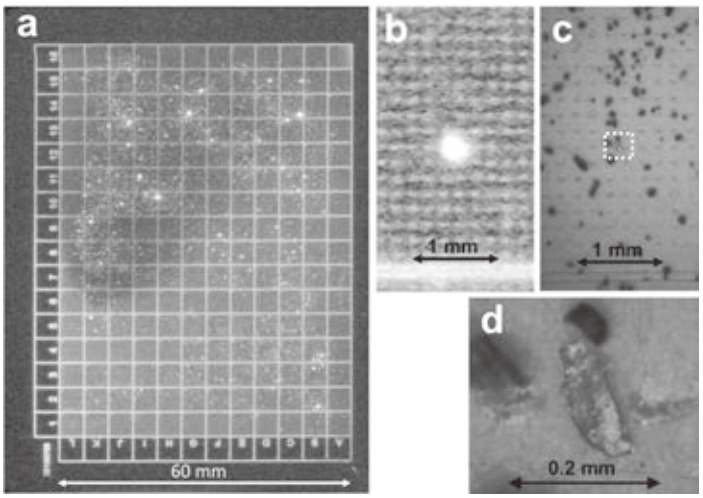

図 1　（**a**）レーザーマーカーにより方眼を形成した **IP** 上に放射能汚染土壌の粒子を分散させ，数日間感光させた後に読み取った **IP** 像。（**b**）（**a**）の一部を拡大したもの。中央の強い輝点が放射性微粒子によるもので，その周囲が方眼からの輝点。（**c**）（**b**）の **IP** 像に対応した光学顕微鏡写真。（**d**）（**c**）の中央の四角で囲った部分を拡大したもの。中央の粒子が（**b**）の輝点を形成した放射性粒子と考えられる

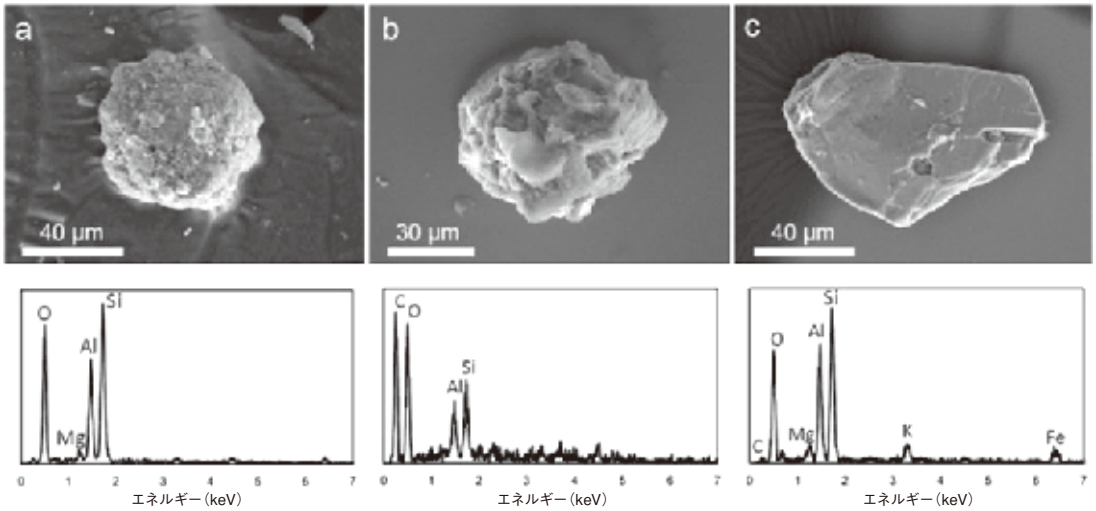

図 2　IP オートラジオグラフィで特定された様々な放射性粒子の SEM 像（上段）粒子全体から得られた特性 X 線スペクトル（下段）。（a）非常に微細な粘土鉱物の団粒。（b）鉱物微粒子が含まれた有機物粒子。（c）風化した黒雲母

また Ge 半導体検出器で幾つかの微粒子中の ^{137}Cs の量を測定し，その粒子による IP の感光度との間で検量線を作成した。これを基に今回調べた微粒子の ^{137}Cs の放射線量を推定すると，その多くはおおよそ 0.01～0.1 Bq の範囲となり，また粒子のサイズを直径径 50 μm，その密度を 2.5 g/cm^3 と仮定すれば，粒子中の ^{137}Cs 濃度は 0.01～0.1 ppm のレベルと計算される。

4. 風化黒雲母の構造と Cs の固定

福島第一原発のある浜通りの西方には，よく知られているように阿武隈高地と呼ばれる丘陵が広がっている。飯舘村などの高汚染地域はこの阿武隈高地に含まれ，そこの地質のほとんどは阿武隈花崗岩と呼ばれる花崗岩体で構成されている[8]。黒雲母（化学組成はおおよそ $K(Mg,Fe)_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$ と書ける）はこの花崗岩の主要な造岩鉱物であり，白っぽい岩石の中で黒色を呈しているために容易に識別できる。阿武隈花崗岩そのものは中生代に形成された後，長い時代の風化作用によって，その表層は緻密な岩石ではなく砂が固まったような状態となっている。これは一般にマサ土と呼ばれ，浸食によって山地だけでなく山間の谷や平野にも堆積している。そしてマサ土中の黒雲母は，鉱物中の二価鉄が酸化することなどで珪酸塩層の層間にあったカリウム（K）が溶出し，そこに水和した Mg や Ca が取り込まれたバーミキュライトと呼ばれる鉱物に変化していく。ただしマサ土中の黒雲母の多くは，この K の溶脱によるバーミキュライト化が完全ではなく，K の残った層間と水和した Mg や Ca が入った層間が 1 つの鉱物中で混ざり合ったものとなっている。これを鉱物学的には黒雲母–バーミキュライト混合層鉱物と呼ぶが，一般には分かりにくいのでこの研究では風化黒雲母（weathered biotite）と呼ぶことにする。例えばこの風化黒雲母と Cs イオンを含む水溶液と反応させると，Cs イオンは水和化した層間，つまりバーミキュライト化した部分に選択的に取り込まれるとともに，水和エネルギーの小さい Cs イオンはこの層間で脱水化する。これによって水和したイオンが入っていたときは約 0.75 nm あったバーミキュライトの層間は約 0.38 nm に変化し，Cs イオ

ンは上下の珪酸塩層の酸素の六員環に挟まれて強固に固定されることが実験により分かっている[5]。しかしながら，これはあくまでも高濃度の Cs イオンが取り込まれた状態であり，先で述べたように sub-ppm レベルの実際の放射性 Cs の濃度でも同様な吸着・固定状態が起きているかはいまだ明らかではない。

実際の放射性粒子である風化黒雲母から FIB によってその断面試料を作製して TEM で観察すると，高密度の劈開によって隙間の多い構造となっており，これらの劈開の空間にはときとしてカオリン鉱物や水酸化鉄が形成されていることが分かった（**図 3**）。またこのような板状結晶の周縁部を FIB により削除し，IP によって放射能の変化を測定したが，削られた体積以上の放射能の減少は見られなかった（**図 4**）。このことは放射性 Cs が決して板状結晶の周縁部だけに特異的に吸着していないことを示しており，従来から言われている板状の雲母系鉱物の周縁部にある“Frayed-edge site”に Cs がよく固定されているといったモデル[3]は現実の汚染とは対応しない可能性が高い。さらに FIB

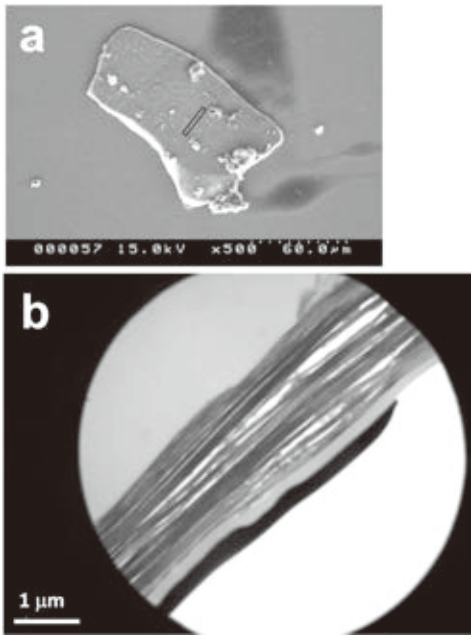

図 3　（**a**）板状の風化黒雲母の **SEM** 像。中央の黒い四角で示した場所が **FIB** によって断面薄膜試料を作製した部分。（**b**）（**a**）から作った断面薄膜試料からの **TEM** 像。劈開が発達し，その空間にカオリン鉱物や水酸化鉄鉱物が形成されている

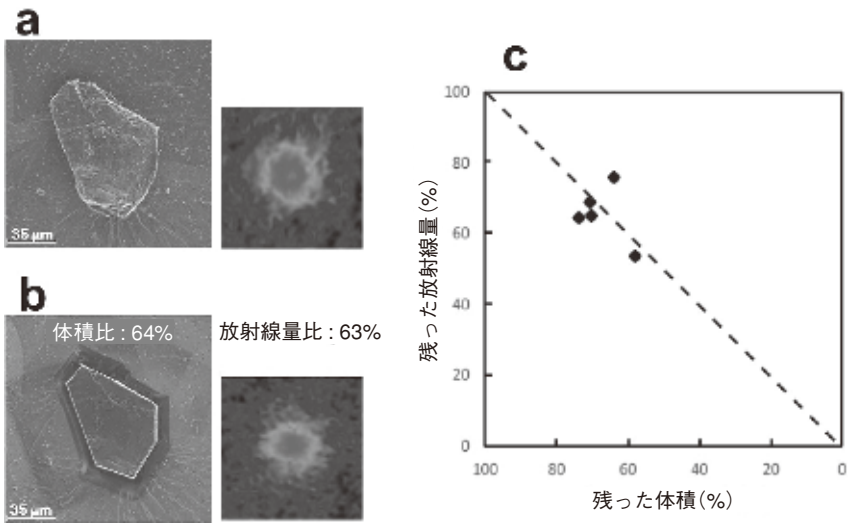

図 4　（**a**）板状の風化黒雲母粒子の **SEM** 像（左）とその **IP** 感光像（右）。（**b**）（**a**）の粒子の周縁部を **FIB** によって削除したものとその **IP** 感光像。（**c**）周縁部の削除による風化黒雲母粒子の体積減少と **IP** で見積もった放射線量の減少との関係

を用いてこの風化黒雲母粒子を細片化し，各細片から IP で放射線強度を測定した結果，放射性 Cs は粒子中にかなり均一に分布していることが分かった。これは風化黒雲母が**図 3** のように劈開の発達した隙間の多い構造のため，放射性 Cs を含んだ溶液は毛細管現象により容易に劈開内に浸透し，そこでの安定サイトに放射性 Cs が固定されているためと考えられる。

5. 今後の展望

前述のように今回の実験では風化黒雲母以外にも 2 つのタイプの放射性微粒子が見付かった。微細な粘土鉱物が集まった土壌団粒にも小さな風化黒雲母の細片が含まれている可能性もあるが，解析はこれからである。微細な鉱物を含んだ有機物を主体とする粒子は，次亜塩素酸で有機物を溶解しても IP を感光させる放射線量は変わらなかったため，有機物が放射性 Cs を吸着しているのではないと考えられる。また福島県大熊町の造成地で採取された高放射線量の土壌粒子を同様に調べた結果，放射性微粒子の半分以上はやはり風化黒雲母であった。おそらく放射性 Cs が雨滴として地上に落下したときに，そこに風化黒雲母が存在すればそれが Cs を吸着する可能性が高いと考えられる。また筆者らはこの風化黒雲母の放射性粒子を使って，放射性 Cs の溶出実験（IP の感光度が変化するかで溶出の程度を判断）を行ったが，様々な高濃度の電解質溶液に浸漬しても放射性 Cs はまったく溶出しなかった。つまり風化黒雲母に吸着された放射性 Cs は鉱物中でしっかり固定され，不動態として土壌中に留まっていると考えられる。これより風化黒雲母に関しては化学的除染が難しいと言えるが，逆に放射性 Cs の植物などへの移行や，河川から海へ移動による懸濁粒子からの溶出はほとんどないと言えるだろう。その一方でこのような風化黒雲母が存在しないあるいは少ない地域では，放射性 Cs は他の物質に吸着していると考えられ，その動態の調査・解析が今後必要であろう。

【謝辞】

本稿を執筆するに当たり，共同研究者である東京大学の向井広樹氏，藤井英子氏，甕聡子氏，試料を提供していただいた国際農林水産業研究センターの八田珠朗氏と農業環境技術研究所の山口紀子氏，Ge 検出器による試料の放射線強度の測定をしていただいた物質・材料研究開発機構の北澤英明氏に感謝いたします。本研究の一部は科研費助成事業基盤 B（課題番号 24340133）及び平成 26 年度 日本原子力研究開発機構 福島環境研究開発「Cs の吸脱着過程の解明」における委託研究の下に実施された。

参考文献

1）Francis, C.W. and Brinkley, F.S., *Nature*, **260**, 511−513（1976）
2）Brouwer, E., *et al*., *J. Phys. Chem*., **87**, 1213−1219（1983）
3）McKinley, J.P., *et al*., *Environ. Sci. Technol*., **38**, 1017−1023（2004）
4）NIMS 物質・材料データベース，http://reads.nims.go.jp/
5）Kogure, T., *et al*., *Chem. Lett*., **41**, 380−382（2012）
6）田野井慶太朗，他，*RADIOISOTOPES*, **60**, 317−322（2011）
7）Mukai, H., *et al*., *Environ. Sci. Technol*., **48**, 13053−13059（2014）
8）産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質図 Navi，https://gbank.gsj.jp/geonavi/

（東京大学大学院理学系研究科）